

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-116885

(43)Date of publication of application : 27.04.1999

(51)Int.Cl.

C09D133/04
C09D 5/00
C09D 7/12
C09D143/04

(21)Application number : 09-288426

(71)Applicant : NIPPON PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 21.10.1997

(72)Inventor : MIZOHATA KOUJI
TOMITA RIE

(54) LOW-FOULING WATER-BASED COATING MATERIAL COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition hardly fouling a coating film surface by adsorption and accumulation of dust or oily substances in the atmosphere by including an aqueous colloidal silica and an acrylic resin emulsion satisfying specific requirements therein.

SOLUTION: This composition contains (B) an acrylic resin emulsion having $\geq 15^{\circ}\text{C}$, preferably $\geq 30^{\circ}\text{C}$ minimum film-forming temperature in an amount of 30-400 pts.wt. (solid content) based on 100 pts.wt. of the SiO_2 solid content of (A) an aqueous colloidal silica therein. The component B is preferably prepared by carrying out the emulsion copolymerization of a cross-linking monomer having a hydrolyzable silyl group represented by the formula, $\text{SiR}_1\text{a}(\text{OR}_2)_3\text{-a}$ [R1 and R2 are each a 1-5C alkyl; (a) is 0-2] and a carbon-carbon unsaturated bond with a copolymerizable monomer such as styrene at pH 2-4 and internally cross-linking the resultant emulsion particles. For example, vinyltrimethoxysilane is cited as the cross-linking monomer. The acid value in the solid content of the component B is preferably regulated to ≤ 40 .

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-116885

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月27日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 9 D 133/04
5/00
7/12
143/04

識別記号

F I
C 0 9 D 133/04
5/00
7/12
143/04

Z

Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-288426

(22) 出願日 平成9年(1997)10月21日

(71) 出願人 000230054

日本ペイント株式会社

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(72) 発明者 溝島 浩司

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ
イント株式会社内

(72) 発明者 富田 理会

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ
イント株式会社内

(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外2名)

(54) 【発明の名称】 低汚染性水性塗料組成物

(57) 【要約】

【課題】 大気中の塵埃や油性物質の吸着、蓄積による塗膜表面の汚染が少ない水性塗料組成物の提供。

【解決手段】 (i) 水性コロイダルシリカの S i O₂ 固形分100重量部に対し、(ii) アクリル系樹脂エマルジョン(固形分)30~400重量部を含有する低汚染性水性塗料組成物であって、前記アクリル系樹脂エマルジョン(ii)の最低造膜温度が15℃以上であることを特徴とする水性塗料組成物。

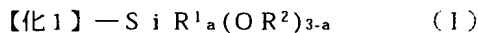
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (i)水性コロイダルシリカの SiO_2 固形分 100 重量部に対し、(ii)アクリル系樹脂エマルジョン (固形分) 30～400 重量部を含有する低汚染性水性塗料組成物であって、前記アクリル系樹脂エマルジョン(ii)の最低造膜温度が 15℃以上であることを特徴とする水性塗料組成物。

【請求項 2】 アクリル系樹脂エマルジョン(ii)が、架橋性モノマー (A) と、前記モノマー (A) と共重合可能なモノマー (B) を乳化重合して得られる、内部架橋させたエマルジョンである請求項 1 記載の水性塗料組成物。

【請求項 3】 架橋性モノマー (A) が、炭素-炭素不飽和結合を 1 分子中に 2 つ以上有するモノマーである請求項 2 記載の水性塗料組成物。

【請求項 4】 架橋性モノマー (A) が式：



(式中、 R^1 および R^2 は、同一または異なって、炭素数 1～5 のアルキル基、並びに a は 0～2 の数である。) で表される加水分解性シリル基および炭素-炭素不飽和結合を共に 1 分子中に有するモノマーであり、これと共重合可能なモノマー (B) を酸性条件下で乳化重合する請求項 2 記載の水性塗料組成物。

【請求項 5】 アクリル系樹脂エマルジョン(ii)の固形分中の酸価が 40 以下である請求項 1 記載の水性塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水性の塗料組成物に関する。さらに詳細には、大気中の塵埃や油性物質の吸着、蓄積による塗膜表面の汚染が少ない水性塗料組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】建築物を保護し、かつその外観を良くするために、塗料が塗装される。塗膜には耐候性や意匠性などの性能に加えて、その美観を維持するための機能として耐汚染性や汚染除去性を有することが望まれている。また、塗料としては、使用条件下における環境汚染や作業者の人体に対する危険を低減するために、水性であることが好ましい。

【0003】塗膜の耐汚染性を改善する試みとして、表面エネルギーを低下させて汚染物質の吸着を抑制し除去洗浄も容易にすることが、例えば、特開昭 50—142628 号公報や特開平 6—2444 号公報に開示されている。しかしながら、塗膜の表面エネルギーを低下させて低極性表面にした場合、排気ガス中に含まれるカーボンのような非極性の汚染物質が選択的に吸着され、雨水によって流去せずに蓄積し、しかも建築物表面を雨水が一定の筋道で流れやすくなるために、汚れの状態が不均一で目立ちやすくなるという欠点を有する。

【0004】また、塗膜を親水性にして水濡れを良くすることで、雨水が塗膜と汚染物質との界面に浸透して汚染物質を洗い流しやすくすることも検討されている。例えば、特開平 6—179790 号公報には、含フッ素ビニル共重合体の側鎖や末端にカルボン酸塩やスルホン酸塩のような塩構造を形成している基を導入して塗膜の帯電性を下げると同時に親水化することが開示されている。また、特開平 4—370176 号公報には、ポリアルキレンオキサイドのような親水性セグメントとポリシロキサンのような疎水性セグメントを含むセグメント化ポリマーを塗料に含むことで、塗膜表層にセグメント化ポリマーが配向して親水化することが開示されている。さらに、国際公開 WO 94/06870 号公報や特開平 6—145453 号公報、特開平 9—31401 号公報には、アルコキシシラン化合物を塗料に含むことで、その加水分解縮重合反応によって塗膜表層を親水化することが開示されている。

【0005】しかしながら、これらの親水化手法を水性塗料へ適用して、例えば、特開平 6—179790 号公報に準じて、低汚染性を発現するのに必要な程度まで塩構造を形成する基を樹脂骨格に導入すると、塗膜の耐水性が低下してしまう。また、セグメント化ポリマーやアルコキシシランなどの親水化成分を水性塗料に添加する場合には、塗料の安定性と親水化成分の塗膜表層への配向を両立することが困難である等、上述の親水化手法では低汚染性の水性塗料を実現するのは難しい。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、大気中の塵埃や油性物質の吸着、蓄積による塗膜表面の汚染が少ない、低汚染性の水性塗料組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】塗膜表層を親水化する親水化成分と水性樹脂材料の組み合わせに関して検討した結果、塗料組成物中に、水性コロイダルシリカと特定の要件を満たすアクリル系樹脂エマルジョンを含有することにより、その塗膜が良好な耐汚染性を示すことを見出し、本発明を完成するにいたった。即ち、本発明は、(i)水性コロイダルシリカの SiO_2 固形分 100 重量部に対し、(ii)アクリル系樹脂エマルジョン固形分 30～400 重量部を含有する低汚染性水性塗料組成物であって、前記アクリル系樹脂エマルジョン(ii)の最低造膜温度が 15℃以上であることを特徴とする水性塗料組成物を提供する。

【0008】

【発明の効果】本発明は、塗料組成物中に水性コロイダルシリカと特定の要件を満たすアクリル系樹脂エマルジョンを含有することにより、形成される塗膜の表層を親水化にでき、その結果、大気中の塵埃や油性物質の吸着、蓄積による汚染をより少なくできる。塗料組成物中のアクリル系樹脂エマルジョン(ii)の最低造膜温度を 15

℃以上とすることで、形成される塗膜中でのコロイダルシリカの分散が向上し、塗膜表層の親水化が可能となる。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の塗料組成物中には、(i)水性コロイダルシリカと、(ii)最低造膜温度が15℃以上、より好ましくは30℃以上であるアクリル系樹脂エマルジョンを包含する。本発明の塗料組成物に使用する水性コロイダルシリカ(i)は、シリカのコロイド状水分散液であり、シリカの平均粒子径が4～100nmのものである。このコロイダルシリカは、水分散液の状態では酸性を示すものと、塩基性を示すものがあるが、いずれの場合であってもよく、アクリル系樹脂エマルジョンのpH安定領域で適宜選択することができる。また、通常、負電荷を有してアニオン性であるシリカ粒子表面を、正電荷を有するように特殊処理したカチオン性コロイダルシリカも使用できるが、この場合は、アクリル系樹脂エマルジョンもカチオン性の乳化剤を使用する等してカチオン性とする必要がある。

【0010】酸性を示す水性コロイダルシリカの具体例としては、例えば、商品名：スノーテックスO（SiO₂固形分20%）、スノーテックスOL（SiO₂固形分20%）、スノーテックスOUP（SiO₂固形分15%）

（以上は日産化学工業（株）製）、アデライトAT-20Q（旭電化工業（株）製、SiO₂固形分20%）、カタロイドSN（触媒化成工業（株）製、SiO₂固形分20%）、シリカドール-20A（日本化学工業（株）製、SiO₂固形分20%）などが挙げられる。塩基性を示す水性コロイダルシリカの具体例としては、例えば、商品名：スノーテックス30（SiO₂固形分30%）、スノーテックスC（SiO₂固形分20%）、スノーテックスN（SiO₂固形分20%）、スノーテックスS（SiO₂固形分30%）、スノーテックスUP（SiO₂固形分20%）、スノーテックス20L（SiO₂固形分20%）（以上は日産化学工業（株）製）、アデライトAT-20（SiO₂固形分20%）、アデライトAT-20N（SiO₂固形分20%）、アデライトAT-20A（SiO₂固形分20%）（以上は旭電化工業（株）製）、カタロイドS-20H（SiO₂固形分20%）、カタロイドSI-30（SiO₂固形分30%）、カタロイドSI-80P（SiO₂固形分40%）、カタロイドSA（SiO₂固形分30%）（以上は触媒化成工業（株）製）、シリカドール-20（SiO₂固形分20%）、シリカドール-20B（SiO₂固形分20%）（以上は日本化学工業（株）製）などが挙げられる。また、カチオン性コロイダルシリカとしては、アデライトCT-100（旭電化工業（株）製、SiO₂固形分20%）、シリカドール-20P（日本化学工業（株）製、SiO₂固形分20%）などが挙げられる。

【0011】本発明で使用する、最低造膜温度が15℃以上、より好ましくは30℃以上のアクリル系樹脂エマルシ

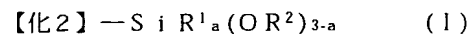
ョン(ii)は、コロイダルシリカについての先の記載の如く、酸性、塩基性またはカチオン性のコロイダルシリカと、それぞれ安定に混合できるものである。そのようなアクリル系樹脂エマルジョン(ii)は、オールアクリル共重合樹脂エマルジョン、スチレン・アクリル共重合樹脂エマルジョン、酢酸ビニル・アクリル共重合樹脂エマルジョンから選択することができる。上記エマルジョンの中でも、界面活性剤を乳化剤として通常の乳化重合で合成されるオールアクリル共重合樹脂エマルジョンやスチレン・アクリル共重合樹脂エマルジョンが本発明に最も適している。

【0012】また、界面活性剤を用いないソーブフリー重合や、界面活性剤の代わりにポリビニルアルコールや水溶性アクリル樹脂、水性ポリウレタン樹脂などの水性高分子を用いて乳化重合することにより合成されるエマルジョンも使用できる。

【0013】一般に、前記エマルジョンの最低造膜温度は、樹脂のガラス転移温度や分子量、エマルジョン粒子径などの影響を受けるので、モノマー組成や乳化剤種、乳化重合条件などによってこれらを適宜設定すれば、最低造膜温度を15℃以上に調整することが可能である。本発明では、特に、架橋性モノマー（A）とこれと共重合可能なモノマー（B）を乳化重合し、エマルジョン粒子を内部架橋させることによって最低造膜温度を15℃以上、より好ましくは30℃以上とする。本発明の塗料組成物の最低造膜温度の上限は、100℃である。

【0014】本発明のアクリル系樹脂エマルジョンを生成するために使用する架橋性モノマー（A）としては、例えば、炭素-炭素不飽和結合を1分子中に2つ以上有するものが使用できる。具体例としては、ジビニルベンゼン、アリルメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、グリセリントリアクリレート、グリセリンジメタクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ブタンジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートなどが挙げられる。

【0015】また、架橋性モノマー（A）として、式：



（式中、R¹およびR²は、同一または異なって、炭素数1～5のアルキル基、並びにaは0～2の数である。）で表される加水分解性シリル基および炭素-炭素不飽和結合を共に1分子中に有するモノマーを使用してもよい。この場合、水性コロイダルシリカ(i)とアクリル系樹脂エマルジョン(ii)の間で結合が形成されるので特に好ましい。ただし、上記モノマーを架橋性モノマー（A）として使用する場合、乳化重合中にシリル基を加水分解縮合して内部架橋させるために、pHが2～4の酸性条件で乳化重合するのが望ましい。

【0016】上記の、加水分解性シリル基および炭素-炭素不飽和結合を共に1分子中に有するモノマーの具体例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、デセニルトリメトキシシラン、4-ビニルフェニルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリブトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシランなどが挙げられる。

【0017】架橋性モノマー（A）と共重合可能なモノマー（B）としては、通常の乳化重合に使用されるモノマーであってよく、例えば、不飽和芳香族化合物（例えば、スチレン）、不飽和酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸）、不飽和酸のアルキルエステル（エチルアクリレート、ブチルアクリレート、エチルヘキシルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート）などが挙げられ、これらを1種または2種以上使用してよい。

【0018】架橋性モノマー（A）の配合量は、得られるアクリル系樹脂エマルジョンの最低造膜温度を15℃以上、より好ましくは30℃以上にするのに必要な量を配合すればよいが、全モノマー組成の内、0.5～30重量%配合するのが好ましい。

【0019】前記架橋性モノマー（A）と共重合可能なモノマー（B）として、アクリル酸やメタクリル酸等の不飽和酸を配合する場合、得られるアクリル系樹脂エマルジョンの固形分の酸価が40以下になるようにその配合量を制限することが好ましい。アクリル系樹脂エマルジョンの固形分の酸価が40を越えると、造膜過程でコロイダルシリカが凝集して塗膜の光沢が低下したり、白化することがあるため好ましくない。

【0020】本発明の低汚染性水性塗料組成物は、常温または加熱下で乾燥することによって、大気中の塵埃や油性物質の吸着、蓄積による塗膜表面の汚染が少ない、低汚染性の塗膜を形成し得る。このような本発明の塗料組成物は、水性コロイダルシリカのSiO₂固形分100重量部に対して、前記アクリル系樹脂エマルジョンを固形分で30～400重量部配合する。アクリル系樹脂エマルジョンの配合量が30重量部未満であると、十分な造膜性が得られないために、塗膜にクラックが発生する限界膜厚が小さくなるなどの不具合が生じる。他方、アクリル系樹脂エマルジョンの配合量が400重量部を越えると、塗膜の親水化成分であるコロイダルシリカが少ないため、塗膜表層が親水化せず、そのため十分な低汚染性を発現できない。

【0021】本発明のアクリル系樹脂エマルジョンの最低造膜温度は、15℃以上と規定するのみであって、その最低造膜温度による塗膜の耐汚染性向上における具体的なメカニズムは未だ明白ではない。しかしながら、本発明者らは、最低造膜温度の異なる様々なエマルジョンを含有する同様の塗料組成物の塗膜を分析した結果、最低造膜温度が高いエマルジョンを含む塗料組成物ほど、その塗膜中におけるコロイダルシリカの分散状態が向上する（すなわち、分散度が高くなる）ことが判った。更に、上記エマルジョンを含む塗料組成物においては、その塗膜表層にもコロイダルシリカ粒子が分布しているため、塗膜表面にコロイダルシリカ粒子が露出する。このことは、最低造膜温度の高いエマルジョンにおいて、エマルジョン粒子の塑性変形が生じ難いことに起因すると考えられる。すなわち、上記塗料組成物においては、乾燥および造膜過程でも、その粒子性が長く保持されると考えられる。その結果、コロイダルシリカ粒子は、乾燥および造膜過程で塗膜表面から塗膜内部に移行したり、互いに凝集したりすることなく、塗膜全体に分布し、塗膜表面にも露出し得るものと考えられる。

【0022】本発明の低汚染性水性塗料組成物は、必要に応じて、上記(i)水性コロイダルシリカと(ii)アクリル系樹脂エマルジョン以外に、着色顔料、体質顔料などの各種充填材、分散剤、増粘剤、タレ止め剤、並びに消泡剤などの各種添加剤、更に有機溶剤などを配合してもよい。また、塗膜の耐汚染性を低下させない範囲で、水性樹脂エマルジョンや水溶性樹脂などの通常的水性塗料の結合材として使用される樹脂成分や水性架橋剤を配合してもよい。

【0023】本発明の低汚染性水性塗料組成物は、建材に通常用いられる被塗物に塗装して、塗膜を形成できる。そのような塗装方法としては、刷毛塗りやスプレー塗装、ローラー塗装、ディップ塗装などの通常の塗装方法が使用できる。前記被塗物としては、コンクリートもしくはセメント系基材、ケイ酸カルシウムおよびその他の窯業系基材、または鉄、アルミニウム、ステンレス鋼、もしくはその他の金属基材、あるいはガラス、紙、木材などが挙げられる。

【0024】本発明の塗料組成物は、上記被塗物に塗装した後、常温で放置するか、または30～180℃、好ましくは50～150℃で1～60分間、加熱乾燥させることにより、低汚染性の塗膜とすることができる。

【0025】

【実施例】以下に実施例を用いて本発明を説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。以下の実施例中の部は、特に断りのない限り、重量部を表す。最初に、以下の製造例1～8に従って、アクリル系樹脂エマルジョンを製造した。

製造例1

レベノールWZ（花王（株）製 界面活性剤）4部を、

イオン交換水50部に溶解させた。これに、メチルメタクリレート62.8部、エチルヘキシルアクリレート36.2部およびアクリル酸1部から成るモノマー混合物を加えて攪拌し、モノマープレエマルジョンを154部を調製した。反応容器中に、まず、イオン交換水40部、レベノールWZ1部を仕込み、窒素雰囲気下で80℃に加熱した。ここに、10%過硫酸アンモニウム水溶液3部を添加した後、モノマープレエマルジョンと1%過硫酸アンモニウム水溶液20部をそれぞれ、反応容器の別々の口から3時間かけて滴下して乳化重合をおこなった。滴下後、さらに80℃で1時間加熱攪拌した後、室温まで冷却し、アンモニア水溶液とイオン交換水を添加して、pH=8、固形分濃度を35%に調整した。このエマルジョンの最低造膜温度は29℃であった。

【0026】製造例2

モノマーの配合をスチレン15部、メチルメタクリレート26.7部、エチルヘキシルアクリレート44.3部、アクリル酸1部、エチレングリコールジメタクリレート13部に変えた以外は、製造例1に従って内部架橋させたエマルジョンを調製した。このエマルジョンの最低造膜温度は42℃であった。

【0027】製造例3

アクアロンRN-20（第一工業製薬（株）製 反応性界面活性剤）4部とアクアロンHS-10（第一工業製薬（株）製 反応性界面活性剤）2部を、イオン交換水100部に溶解させた。これに、シクロヘキシルメタクリレート57.1部、エチルヘキシルアクリレート34.4部、アクリル酸1部、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン7.5部から成るモノマー混合物を加えて攪拌し、モノマープレエマルジョン206部を調製した。反応容器中に、まず、イオン交換水50部を仕込み、窒素雰囲気下で80℃に加熱した。ここに、プレエマルジョン10部と10%過硫酸アンモニウム水溶液3部を添加した後、残りのモノマープレエマルジョンと1%過硫酸アンモニウム水溶液20部をそれぞれ、反応容器の別々の口から3時間かけて滴下してpH=2~3の酸性条件で乳化重合をおこなった。滴下後、さらに80℃で1時間加熱攪拌した後、室温まで冷却し、アンモニア水溶液とイオン交換水を添加して、pH=8、固形分濃度を35%に調整した。このエマルジョンの最低造膜温度は35℃であった。

【0028】製造例4

反応容器中に、まず、イソプロピルアルコール40部を仕込み、窒素雰囲気下で80℃に加熱した。ここに、スチレン20部、n-ブチルアクリレート36.7部、ヒドロキシエチルアクリレート10部、アクリル酸8.3部、アクアロンHS-10（第一工業製薬（株）製 反応性界面活性剤）20部、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン3部、およびアゾビスイソ酪酸ジメチル3部からなるモノマー混合物を3時間かけて滴下して重合をおこなった。滴下後、80℃で1時間加熱攪拌した後、アゾビスイソ酪

酸ジメチル1部をイソプロピルアルコール15部に溶解して添加し、さらに80℃で2時間加熱攪拌した。別の反応容器に、上記の操作で得られたアクリル樹脂のイソプロピルアルコール溶液38.2部とトリエチルアミン2.8部を仕込み、室温で攪拌しながらイオン交換水159部を徐々に滴下した。窒素雰囲気下で80℃に加熱し、10%過硫酸アンモニウム水溶液3部を添加した後、スチレン20部、メチルメタクリレート32.3部、n-ブチルアクリレート44.7部、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン3部からなるモノマー混合物と、1%過硫酸アンモニウム水溶液20部をそれぞれ、反応容器の別々の口から3時間かけて滴下してpH=2~3の酸性条件で乳化重合をおこなった。滴下後、さらに80℃で1時間加熱攪拌した後、室温まで冷却し、アンモニア水溶液とイオン交換水を添加して、pH=8、固形分濃度を35%に調整した。このエマルジョンの最低造膜温度は27℃であった。

【0029】製造例5

反応容器中に、まず、ネオタンUE-1 100部（東亞合成（株）製 水性ポリウレタン樹脂）122.4部とイオン交換水130部を仕込み、窒素雰囲気下で80℃に加熱した。これに、シクロヘキシルメタクリレート39.7部、エチルヘキシルアクリレート39.3部、アクリル酸1部、エチレングリコールジメタクリレート20部から成るモノマー混合物と、アゾビスシアノ吉草酸1部とジメチルエタノールアミン0.5部をイオン交換水50部に溶解した水溶液51.5部をそれぞれ、反応容器の別々の口から3時間かけて滴下して乳化重合をおこなった。滴下後、さらに80℃で1時間加熱攪拌した後、室温まで冷却し、イオン交換水を添加して固形分濃度を35%に調整した。このエマルジョンの最低造膜温度は52℃であった。

【0030】製造例6

モノマーの配合をメチルメタクリレート51.4部、エチルヘキシルアクリレート47.6部、アクリル酸1部に変えた以外は、製造例1と同様にしてエマルジョンを調製した。このエマルジョンの最低造膜温度は5℃以下であった。

【0031】製造例7

製造例2のモノマーの配合からエチレングリコールジメタクリレートを除いたこと以外は製造例2と同様にしてエマルジョンを調製した。このエマルジョンの最低造膜温度は5℃以下であった。

【0032】製造例8

製造例3に従って、アクアロンRN-20（第一工業製薬（株）製 反応性界面活性剤）4部とアクアロンHS-10（第一工業製薬（株）製 反応性界面活性剤）2部を、イオン交換水100部に溶解させた。これに、シクロヘキシルメタクリレート57.1部、エチルヘキシルアクリレート34.4部、アクリル酸1部、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン7.5部、トリエチルアミン1.4部から成るモノマー混合物を加えて攪拌し、モノマープレエ

マルション207.4部を調製した。反応容器中に、まず、イオン交換水50部とトリエチルアミン0.1部を仕込み、窒素雰囲気下で80℃に加熱した。ここに、プレエマルション10部と10%過硫酸アンモニウム水溶液3部を添加した後、残りのモノマープレエマルションと1%過硫酸アンモニウム水溶液20部をそれぞれ、反応容器の別々の口から3時間かけて滴下した。滴下の途中で適宜、反応液のpHを調べ、トリエチルアミンを添加してpH=6~8の中性条件に調整しながら乳化重合をおこなった。滴下後、pHを調整しながらさらに80℃で1時間加熱撹拌した後、室温まで冷却し、イオン交換水を添加して固形分濃度を35%に調整した。このエマルションの最低造膜温度は5℃以下であった。

【0033】実施例1~5および比較例1~4

上記製造例1~8で製造したエマルションと、市販の水性コロイダルシリカ〔商品名：スノーテックス30（SiO₂固形分=30%）およびスノーテックスN（SiO₂固形分=20%）、いずれも日産化学工業（株）製〕を用いて、表1に記載した配合で水性白色塗料組成物（PVC=20）を調製した。各塗料をエアスプレーにより、あらかじめ水性シーラー（日本ペイント（株）製 ニッペウルトラシーラーII）を塗布した厚さ5mmのスレート板に、塗布量100~150g/m²になるように塗装した。表1に記載の条件で乾燥させた後、以下手順に従って耐汚染性についての各種性能評価を行った。

【0034】性能評価

(1)促進汚染試験

吹き付け降雨汚染促進試験機（スガ試験機（株）製）を用いて、塗膜を有するスレート板（寸法10cm×15cm）に、降雨ノズルより雨滴を落下させながら人工粉塵を5分間噴射した後、さらに10分間雨滴を落下させるという操作を1サイクルとし、これを3サイクル繰り返して、乾燥した。乾燥後の塗膜の外観を未試験の塗膜（ブランク）と比較して汚染状態を目視観察した。

【0035】(2)バクロ試験

水平面に対して10度に傾斜し、かつ長さ30cmで深さ3mmの溝が3mmピッチで刻まれた屋根を有する架台に、屋根に降った雨が塗膜の表面に筋状に流れ落ちるように、塗膜を有するスレート板（寸法：10cm×30cm 厚さ5mm）を垂直に取り付け、その状態で3ヶ月間曝露した後、塗膜の外観を未試験の塗膜（ブランク）と比較して汚染状態を目視観察した。

【0036】上記性能評価試験(1)および(2)において、目視観察により塗膜外観の状態を、以下の5段階の評価基準に従って評点化した。各結果を表1にまとめる。

評価基準

5点：ほとんど汚染が認められない。

4点：塗膜の一部に僅かな汚染が認められる。

3点：筋状の汚染が薄く僅かに認められる。

2点：筋状の汚染が認められる。

1点：濃い筋状の汚染が認められる。

【0037】

【表1】

(重量部)

| | | 実 施 例 | | | | | 比 較 例 | | | |
|---------|------------|-----------------------------|----------|-------------|----------|----------|-------------|----------|----------|-------------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 材 料 配 合 | 水性コロイダルシリカ | スノーテックス30 ¹⁾ | 21.0 | 28.5 | 28.5 | — | — | — | 21.0 | 28.5 |
| | | スノーテックスN ²⁾ | — | — | — | 46.0 | 37.4 | — | — | — |
| | 塗料 | 製造例1 | 42.1 | — | — | — | — | 57.3 | — | — |
| | | 製造例2 | — | 36.7 | — | — | — | — | — | — |
| | | 製造例3 | — | — | 36.7 | — | — | — | — | — |
| | | 製造例4 | — | — | — | 26.3 | — | — | — | — |
| | | 製造例5 | — | — | — | — | 32.1 | — | — | — |
| | | 製造例6 | — | — | — | — | — | 42.1 | — | — |
| | | 製造例7 | — | — | — | — | — | — | 36.7 | — |
| | | 製造例8 | — | — | — | — | — | — | — | 36.7 |
| 合 計 | 顔料 | 最低造膜温度(℃) | 29 | 42 | 35 | 27 | 52 | 29 | ≤5 | ≤5 |
| | | CR-97 ³⁾ | 9.2 | 8.8 | 13.2 | 7.0 | 7.7 | 10.5 | 9.2 | 8.8 |
| | | 硫酸バリウム #100 ⁴⁾ | 9.5 | 9.0 | 4.5 | 7.2 | 7.9 | 10.8 | 9.5 | 9.0 |
| 合 計 | 分散剤 | Disperbyk-190 ⁵⁾ | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.7 | 0.8 | 1.1 | 0.9 | 0.9 |
| | 溶剤 | ブチルセロソルブ | 2.9 | 2.5 | 2.6 | 1.9 | 2.2 | 4.0 | 2.9 | 2.5 |
| | 脱イオン水 | | 14.4 | 13.6 | 13.6 | 10.9 | 11.9 | 16.3 | 14.4 | 13.6 |
| 乾 燥 条 件 | | | 室温 7日 | 120℃ 10分 | 室温 7日 | 室温 7日 | 120℃ 10分 | 室温 7日 | 室温 7日 | 120℃ 10分 |
| 性能評価結果 | 促進汚染試験 | | 4 | 5 | 5 | 5 | 5 | 1 | 1 | 2 |
| | 曝露試験 | | 3 | 5 | 4 | 5 | 4 | 1 | 2 | 2 |

【0038】表1中の各符号はそれぞれ、

50 1) 日産化学工業（株）製、SiO₂固形分=30%

- 2) 日産化学工業(株)製、S i O₂固形分=20%
- 3) 石原産業(株)製、酸化チタン
- 4) 堺化学(株)製、沈降性硫酸バリウム
- 5) ビックケミー(株)製、顔料分散剤を表す。

【0039】

【発明の効果】塗料組成物中に、水性コロイダルシリカと特定の要件を満たすアクリル系樹脂エマルジョンを含むことにより、大気中の塵埃や油性物質の吸着、蓄

積による塗膜表面の汚染が少ない塗膜が得られる。塗料組成物中のアクリル系樹脂エマルジョン(ii)の最低造膜温度を15℃以上とすることで、水性コロイダルシリカ粒子の分散性が向上し、得られる塗膜の表面に水性コロイダルシリカ粒子を露出させることができる。また、前記アクリル系樹脂エマルジョン(ii)の固形分中の酸価が40以下であるため、塗膜の光沢が低下せず、更には固形分の凝集による白化が生じない。